

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-033071 ✓

(43)Date of publication of application : 09.02.1993

(51)Int.Cl.

G22B 11/00

G22C 5/00

(21)Application number : 03-214275 ✓

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1991

(72)Inventor : NEMOTO HIDEKAZU  
MORIYA TAKENORI**(54) METHOD FOR SEPARATING AND REFINING RHODIUM FROM AQUEOUS SOLUTION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate and refine Rh with high purity and high yield from an aq. soln. containing Rh and at least one element selected from Pd, Pt, Au, Bi, Te, Pb and Cu.

CONSTITUTION: After the aq. soln. of Rh containing other impurity metals is adjusted to have radical hydrochloric acid concn. to  $\geq 1\text{mol/l}$ , this soln. is then made to flow through a resin tower packed with a chelate resin to adsorb noble metals. Rh, Pd, Pt, Au, Bi, and Pb in the soln. are adsorbed by the chelate resin, while the soln. is continuously made to flow so that most of the Pd, Pt, Au, and Bi adsorbed by the resin are replaced by Rh to increase the proportion of Rh to the adsorbed metals to the resin. Then a sulfuric acid soln. of  $\geq 1.0\text{mol/l}$  concn. at  $>25^\circ\text{C}$  is made to flow through the resin tower to dissolve and elute Rh from the resin tower. By this method for refining, the used chelate resin can be again used, and this method can be applied for a Rh-contg. soln. produced by a treating process of slime in the electrolysis of silver or the like.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-33071

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 B 11/00				
C 2 2 C 5/00		8222-4K		
		9271-4K	C 2 2 B 11/ 04	

審査請求 未請求 請求項の数7(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-214275

(22)出願日 平成3年(1991)7月31日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 根本 英一

愛媛県新居浜市王子町3-512

(72)発明者 守谷 剛憲

愛媛県新居浜市高津町17-8

(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54)【発明の名称】 水溶液からロジウムを分離、精製する方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 Pd、Pt、Au、Bi、Te、Pb及びCuからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素及びRhを含有する水溶液からRhを高純度でかつ高収率で分離、精製する新しい方法を開示する。

【構成】 他の不純金属を含有する上記水溶液を遊離の塩酸濃度が1mol/l以上に調整後、貴金属吸着用キレート樹脂を充填した樹脂塔に通液させ、上記水溶液中のRh、Pd、Pt、Au、Bi及びPbを上記キレート樹脂に吸着させると共に、上記通液を継続して、上記キレート樹脂に吸着されたPt、Pd、Au及びBiの大部分をRhに置換させて、キレート樹脂上の吸着金属中のRh比率を高め、次に上記樹脂塔に温度25℃以上、濃度1.0 mol/l以上の硫酸酸性水溶液を通液して、樹脂塔からRhを溶離、溶出させる。以上精製法においては、使用されるキレート樹脂を再使用出来ると共に、この方法は、銀電解スライム処理工程などで生ずるRh含有溶液にも適用することが出来る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pd、Pt、Au、Bi、Te、PbおよびCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素およびRhを含有する水溶液からRhを分離、精製する方法であって、

(1) 前記水溶液を遊離の塩酸濃度が1 mol/l以上に調整した後、貴金属吸着用キレート樹脂を充填した第一の樹脂塔に通液させ、これにより、

(1-a) まず、前記水溶液中のRh、Pd、Pt、Au、BiおよびPbをキレート樹脂に吸着させ、

(1-b) 次に、前記水溶液の通液を継続することによりキレート樹脂に吸着されたPt、Pd、AuおよびBiの大部分をRhに置換させることにより、キレート樹脂上の吸着金属中のRh比率を高め、同時に溶離したPt、Pd、AuおよびBiを第一の樹脂塔から溶出させ、

(1-c) 上記のサブ工程(1-a) および(1-b) を通じて、キレート樹脂に吸着しないTeおよびCuを第一の樹脂塔から溶出させて分離する、

ことからなる工程；および

(2) 工程(1) を経た第一の樹脂塔に温度25℃以上、濃度1.0 mol/l以上の硫酸酸性水溶液を通液し、これにより第一の樹脂塔からRhを溶離、溶出させる工程、を有するRhの分離、精製方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法であって、工程(1)において、前記水溶液の遊離の塩酸濃度が3 mol/lに調整される方法。

【請求項3】 請求項1記載の方法であって、工程(2)で使用する硫酸酸性水溶液の濃度が1.5~3.0 mol/lである方法。

【請求項4】 請求項1記載の方法であって、工程(2)で使用する硫酸酸性水溶液の温度が30℃以上である方法。

【請求項5】 請求項1記載の方法であって、工程(1)を経た第一の樹脂塔に工程(2)において前記の硫酸酸性水溶液を通液する前に、まず温度30℃以上の水を通液し、これにより第一の樹脂塔からPbを溶出させる工程を実施したのち、工程(2)を実施する方法。

【請求項6】 請求項5記載の方法であって、前記の工程(2)の前に通液される水の温度が50℃以上である方法。

【請求項7】 請求項1記載の方法であって、前記工程(1)を、前記第一の樹脂塔の下端に貴金属吸着用キレート樹脂を充填した第二の樹脂塔を直列に接続した状態で行い、これにより該工程(1)において第一の樹脂塔から溶出するRhを第二の樹脂塔に吸着させ、回収する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多種多様の不純物を共存するRh含有液から貴金属吸着用キレート樹脂を用いてRhを分離、精製する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば銀電解スライムなどのような、Pt、Pd、Rh、Au、Bi、Te、Pb、Cuなどの種々の金属元素を含む溶液からRhを回収する方法として、従来は、

1) ギ酸を添加し、Rh元素を還元し沈殿させて、主にCu元素との分離を目的としたギ酸還元法、

2) 亜硝酸ナトリウムを添加して液性を中性にし、Rh以外の元素を沈殿させる方法、などが公知である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記1)の方法は、Rhが還元され沈殿する際に、Cu、Au、Pt、Pdなどの元素がRhの沈殿物に混入してしまうため、この還元沈殿させる操作を何度も繰り返す行わなければRhの粗分離ができない。

【0004】 一方、2)の方法は、Rhを回収しようとする混合液中にCu、Pdなどの元素が高い含有率で存在する場合には、Cu、Pdなどの元素とともにRhも共沈してしまい収率が低かったり、また、溶解、固液分離、固体の移動など人手のかかる工程が多く、自動化したり省力化するのが困難である。

【0005】 最近、各種の貴金属吸着用キレート樹脂が市販されているが、これらの樹脂は、Pt、Pd及びRhの白金族金属元素やAu元素などをすべて吸着してしまい、Rhのみを選択的に吸着分離することができるものはない。さらに、従来これらのキレート樹脂から吸着金属を溶離させる効果的な方法がなく、樹脂を焼くことによって吸着金属を回収するほかないためRhの精製分離度は不十分である上に、コストが高くなってしまふ。

【0006】 そこで本発明の課題は、上述のようなRhが他の金属とともに溶解している溶液からRhを分離、精製する方法であって、Rhを高い比率でかつ高い収率で分離することができ、経済的にも有利な方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、Pd、Pt、Au、Bi、Te、PbおよびCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素およびRhを含有する水溶液からRhを分離、精製する方法であって、(1) 前記水溶液を遊離の塩酸濃度が1 mol/l以上に調整した後、貴金属吸着用キレート樹脂を充填した第一の樹脂塔に通液させ、これにより、(1-a) まず、前記水溶液中のRh、Pd、Pt、Au、BiおよびPbをキレート樹脂に吸着させ、(1-b) 次に、前記水溶液の通液を継続することによりキレート樹脂に吸着されたPt、Pd、AuおよびBiの大部分をRhに置換させることにより、キレート樹脂上の吸着金属中のRh比率を高め、同時に溶離したPt、Pd、AuおよびBiを第一の樹脂塔から溶出させ、(1-c) 上記のサブ工程(1-a) および(1-b) を通じて、キレート樹脂に吸着しないTeおよびCuを第一の樹脂塔から溶出させて分離する、ことからなる工程；および(2) 工程(1) を経た第一の樹脂塔に温度25℃以上、濃度1.0 mol/l以上の硫酸酸性水溶液を通液し、

これにより第一の樹脂塔からRhを溶離、溶出させる工程、を有するRhの分離、精製方法を提供するものである。

#### 【0008】工程(1)

使用する貴金属吸着用キレート樹脂は、例えば、スミキレートMC-10（商品名、住友化学社製）、スミカイオンKA-890（商品名、住友化学社製）、ユニセレックスUR-3900（商品名、ユニチカ社製）、ダイヤイオン（商品名、三菱油化社製）などが挙げられる。

【0009】この工程では、TeおよびCuは基本的に吸着されず、その他の金属は吸着される。処理対象であるPd、Pt、Au、Bi、Te、PbおよびCuの少なくとも一種を不純物として含み、Rhを含有する水溶液は、本発明の方法で処理するに当たり、遊離の塩酸濃度が1 mol/l以上が好ましく、より好ましくは3 mol/l以上に調整される。遊離の塩酸の濃度が低すぎると、Rhのキレート樹脂への吸着率が非常に低くなってしまふ。Rhその他の金属を含む塩酸酸性溶液をキレート樹脂を充填した第一の樹脂塔に通液する際の条件としては、SVが1～5の範囲であることが好ましい。

【0010】工程(1)の初めの段階〔サブ工程(1-a)〕では、TeとCu以外の金属はキレート樹脂に吸着される。TeとCuは、吸着されずに第一の樹脂塔から流出する。工程(1)の次の段階〔サブ工程(1-b)〕では、Rhイオンが塩酸酸性下では他の不純物元素に比べて前記のキレート樹脂に対して相対的に強い吸着性を有するため、一旦キレート樹脂に吸着され金属のうちPt、Pd、AuおよびBiは溶離し、Rhに置換される。通液の経過とともにこの置換は進行するので、吸着金属中のRhの比率は高まり、一方溶離したPt、Pd、AuおよびBiは先に樹脂塔から溶出され、分離される。こうして、RhのPt、Pd、AuおよびBiからの分離が進行する。

【0011】しかし、サブ工程(1-b)が進行し一定時間経過すると、Rhの吸着率が低下し始め、第一樹脂塔の下部からRhが流出し始める。このRhが失われないように、回収するために、この工程(1)を行う際には、第一の樹脂塔の下端に貴金属吸着用キレート樹脂を充填した第二の樹脂塔を直列に接続した状態で行うのが好ましい。これにより第一樹脂塔から第一の樹脂塔から溶出するRhを第二の樹脂塔に吸着させ、回収することができる。

#### 【0012】工程(2)

この工程では、第一の樹脂塔に、温度25℃以上、濃度1.0 mol/l以上の硫酸酸性水溶液を通液される。工程(1)を経た第一の樹脂塔のキレート樹脂にはRhが濃縮された状態で吸着されている。硫酸酸性水溶液を通液させることにより第一の樹脂塔からRhが溶離する。こうして、Rhが分離、精製される。

【0013】使用される硫酸酸性水溶液は、温度が25℃以上、好ましくは30℃以上であり、硫酸濃度1.0 mol/l以上であり、好ましくは1.5～3.0 mol/lである。Rhは

塩素と錯イオン形成してキレート樹脂に吸着されているため、硫酸酸性水溶液が溶離液として適する。温度が25℃未満ではRhの溶離が起こりがたい。

【0014】なお、工程(2)において前記の硫酸酸性水溶液を通液する前に、好ましくは、まず、工程(1)を経た第一の樹脂塔に、まず温度30℃以上、好ましくは50℃以上の水を通液し、これにより第一の樹脂塔からPbを溶出させる。しかる工程を実施したのち、工程(2)を実施する。かかる工程を追加すれば、Pbの分離が可能である。上記の追加工程で通液される水の温度が30℃未満であると、Pbの溶出が困難である。

#### 【0015】

##### 【実施例】

##### 実施例1

(a) キレート樹脂スミキレートMC-10（商品名、住友化学社製）1000mlを、濃度が1.5 mol/lの硫酸水溶液5 lに分散させたものを調製した。この樹脂を内径50mmφ、長さ700mmの塩化ビニル製パイプ内に詰めたもの（以下、樹脂塔という）を2本用意した。これらを直列に連結した（以下、通液の際に、溶液が流入する側の樹脂塔(A)を第一樹脂塔、溶液が流出する側の樹脂塔(B)を第二樹脂塔という）。上記、連結された樹脂塔に、銀電解スライム処理工程で発生し、既にPdおよびPtの溶媒抽出処理を終えた遊離の塩酸濃度が6.0 mol/lに調整したRh含有溶液（以下、元液という）を、第一樹脂塔(A)の頂部からSV=1.0の条件で48時間通液した。なお、元液の含有金属濃度は表1の通りであった。

【0016】(b) 次に、第一樹脂塔(A)内に残っているRh含有溶液を押し出すため、濃度が6.0 mol/lの塩酸水溶液を、SV=1.0の条件で6時間通液し先の流出した液と合わせた。こうして、第二樹脂塔(B)から流出した液（以下、塩酸流出液という）全体の含有金属成分濃度を測定したところ、表1に示す通りであった。

【0017】(c) その後、第一樹脂塔(A)を第二樹脂塔(B)から切り離し、温度50℃の純水を第一樹脂塔(A)にSV=1.0の条件で20時間通液して第一樹脂塔(A)内のPbを溶出させた。この際に第一樹脂塔(A)から流出した液（以下、純水溶出液という）の含有金属成分を測定したところ、表1に示す通りであった。

【0018】(d) 次に、温度40℃、濃度が1.5 mol/lの硫酸水溶液を、SV=1.0の条件で24時間第一樹脂塔(A)に通液し、Rhを溶離させた。この際の溶出液（以下、硫酸溶出液という）の含有金属濃度を測定したところ、表1に示す通りであった。

【0019】なお、表1において、ロジウム比率とは、溶液に含まれるRhの量：xと、そのRh量にその他の元素の量を合計した量：yとの比率：x/yを表す。Rh回収率とは、以下に示される式：

Rh回収率 = [(元液中のRh量 - 塩酸溶出液中のRh量 - 純水溶出液中のRh量) / 元液中のRh量] × 100

(式中、Rh量とは、金属Rhとしての量である。) で算出 \* 【0020】  
される。 \* 【表1】

	液量 (l)		Rh	Pt	Pd	Au	Cu	Bi	Te	Pb	Rh比率 (%)
元液	47.6	濃度 mg/l	1150	576	5.0	4.2	1900	5.0	171	243	28.4
		量 g	54.7	27.4	0.2	0.2	90.4	0.2	8.1	11.6	
塩酸溶出液	53.5	濃度 mg/l	53	—	—	—	—	—	—	—	—
		量 g	2.8								
純水溶出液	19.8	濃度 mg/l	24	—	—	—	—	—	—	409	—
		量 g	0.5							8.1	
硫酸溶出液	23.7	濃度 mg/l	1477	160	1.7	1.7	0.0	6.3	14	63	85.6
		量 g	35.0	3.8	0.04	0.04	<0.01	0.15	0.34	1.5	

【0021】表1の結果が示すように、Rh比率は元液では28.4%であるが、硫酸溶出液中では85.6%に高まった。Rh回収率は94.0%であった。

#### 【0022】実施例2

実施例1で使用した第一樹脂塔として用いた樹脂塔(A)を実施例1で第二樹脂塔として使用した樹脂塔(B)の後ろに取り付け、交換した。この連結樹脂塔に実施例1と同様に元液をSV=1.0の条件で30時間通液した。

【0023】上記の通液が終了後、第一樹脂塔(B)内に残っている元液を押し出すため、濃度が6.0 mol/lの塩※

※酸溶液をSV=1.0で6時間通液して、塩酸溶出液を得た。その後、第一樹脂塔(B)を第二樹脂塔(A)から切り離し、第一樹脂塔(B)に温度50℃の純水をSV=1.0の条件で15時間通液した。さらに、温度40℃、濃度が1.5 mol/lの硫酸をSV=1.0で24時間第二樹脂塔(A)に通液したところ、溶離したRhが含まれる硫酸溶出液を得た。得られた塩酸溶出液、純粋溶出液及び硫酸溶出液の含有金属の濃度を測定したところ、表2に示す結果を得た。

#### 【0024】

【表2】

	液量 (l)		Rh	Pt	Pd	Au	Cu	Bi	Te	Pb	Rh比率 (%)
元液	29.2	濃度 mg/l	1150	576	5.0	4.2	1900	5.0	171	243	28.4
		量 g	33.6	16.8	0.1	0.1	55.5	0.1	5.0	7.1	
塩酸溶出液	35.1	濃度 mg/l	89	—	—	—	—	—	—	—	—
		量 g	3.1								
純水溶出液	15.7	濃度 mg/l	28	—	—	—	—	—	—	242	—
		量 g	0.4							3.8	
硫酸溶出液	23.5	濃度 mg/l	1418	101	0.8	1.3	0.0	5.1	15	97	86.6
		量 g	33.6	2.4	0.02	0.03	<0.01	0.12	0.35	2.3	

【0025】表2に示されるように、Rh比率は元液では28.4%であったが、硫酸溶出液では86.6%に高まった。また、Rh回収率は89.6%と高かった。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明のRhを分離方法は、Rhを他の不純金属から高率でかつ高い収率で分離することがで

き、回収されたRh中の不純物の含有率が少ない。使用されるキレート樹脂は再利用を繰り返すことができ、経済的にも有利である。また、本発明の方法は、機械により省力化、自動化にも適している。この方法は、例えば、銀電解スライム処理工程などによって発生するRhその他の金属を含む溶液からRhを分離、精製するのに有用

(5)

特開平5-33071

7

8

である。

)

→